

⑫ 公開特許公報(A)

平1-255620

⑮ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)10月12日

C 21 D 6/00

C 22 C 38/00

38/10

H 01 F 1/04

1/08

3 0 3

B-7518-4K

D-6813-4K

H-7354-5E

A-7354-5E 審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

⑭ 発明の名称 永久磁石材料の製造方法およびボンディッド磁石

⑯ 特 願 昭63-83532

⑰ 出 願 昭63(1988)4月5日

⑱ 発 明 者 広 瀬 一 則 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑲ 発 明 者 米 山 哲 人 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑳ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 石井 陽一

明 細 書

1. 発明の名称

永久磁石材料の製造方法およびボンディッド磁石

2. 特許請求の範囲

(1) R (ただし、RはYを含む希土類元素の1種以上)と、FeまたはFeおよびCoと、

Bとを含む合金溶湯をロール対を用いて高速急冷することにより永久磁石材料を製造する方法であって、

高速急冷と圧下率20～80%の圧延とを、前記ロール対により同時に行なう永久磁石材料の製造方法。

(2) ロール対の周速が、0.5～19 m/secである請求項1に記載の永久磁石材料の製造方法。

(3) 前記合金溶湯が、R:12～19 at%、B:4～20 at%、Co:0～4.5 at%を含

み、残部が実質的にFeである請求項1または2に記載の永久磁石材料の製造方法。

(4) 請求項1ないし3のいずれかに記載の製造方法により製造された永久磁石材料を粉碎して得られる扁平粉を、有機または無機バインダにより結合したボンディッド磁石であって、

前記扁平粉の平均粒径を平均厚さで除した値が、1.3～30であるボンディッド磁石。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、Yを含む希土類元素と、FeまたはFeおよびCoと、Bとを含むFe-R-B系(RはYを含む希土類元素である。以下同じ)およびFe-Co-R-B系の永久磁石材料を高速急冷により製造する方法、および、これにより製造された永久磁石材料を、有機または無機バインダにより結合したボンディッド磁石に関する。

<従来の技術>

高性能な希土類磁石としては、 $R-Co$ 系磁石が知られている。

しかし、 $R-Co$ 系磁石は、原料である Co の価格が高い。このため、 $R-Co$ 系磁石と同等の磁気特性を有し、しかも、高価なコバルト等を必須成分とせず安価な工業材料である鉄を多量に用いる $Fe-R-B$ 系および $Fe-Co-R-B$ 系の永久磁石が提案されている。

$Fe-R-B$ 系および $Fe-Co-R-B$ 系永久磁石の製造方法として高速急冷法を用いて薄帯状の永久磁石を得る旨が、特開昭59-64739号公報に開示されている。

高速急冷法により製造された永久磁石は、通常、粉碎されてホットプレスされたり、あるいは粉碎後、樹脂等の有機バインダ、低融点金属等の無機バインダによって結合され、ボンディッド磁石として用いられる。

高速急冷により得られた磁石の保磁力、残留磁化およびエネルギー積を高め、より高性能な

この急冷圧延は、同公報第2頁右下欄第3～5行目に記載されているように、「一对の回転冷却体の片方に合金溶湯を噴出して薄片化し、続いて一对の回転冷却体の間で圧延して急冷圧延した薄片を得る」ものである。すなわち、この薄片は、まず、いわゆる片ロール法により合金溶湯を急冷し、次いで、双ロールにより圧延を行なって得られるものである。

このように、急冷と圧延とを順次行なう方法では、圧延時には薄片の温度が低下してしまうため効果的な塑性変形等が行なえず、異方性の度合が不十分となるので、磁気特性の向上も十分ではない。

また、特開昭60-100402号公報に記載されている異方性化の方法は、高速急冷により得られた薄片をホットプレスし、その後ダイアップセット処理するというものであり、特願昭61-235481号では、高速急冷法として片ロール法あるいは双ロール法を用いて薄片を得、得られた薄片を圧延用のロールで圧下す

永久磁石を得るために、高速急冷により得られた磁石を異方性化する試みが種々なされている(特開昭60-100402号公報、同61-10208号公報、同62-222605号公報、同62-276802号公報、同63-21804号公報、特願昭61-235481号)。

<発明が解決しようとする課題>

しかし、これら各公報に記載されている異方性化方法によっても異方性化は不十分である。

すなわち、例えば、特開昭61-10208号公報、同62-222605号公報にはX線回折チャートが記載されており、これらのチャートから異方性化されていることはわかるが、高速急冷磁石に対する異方性化の要求は高く、これら各公報に記載されている程度の異方性では不十分である。

また、特開昭63-21804号公報には、双ロール法により急冷圧延するものであるが、

ることにより塑性加工を施し異方性化するものであって、これらはいずれも異方性化のための付加的な工程を有するものであるので、コストアップを招く。

本発明は、異方性が高く、保磁力、残留磁化およびエネルギー積の高い永久磁石材料が低コストで得られる製造方法、および、この製造方法により得られた永久磁石材料を用いた異方性が高く磁気特性が高いボンディッド磁石を提供することを目的とする。

<課題を解決するための手段>

このような目的は、下記の本発明によって達成される。

すなわち、本発明は、 R (ただし、 R は Y を含む希土類元素の1種以上)と、 Fe または Fe および Co と、 B とを含む合金溶湯をロール対を用いて高速急冷することにより永久磁石材料を製造する方法であって、高速急冷と圧下率20～80%の圧延とを、前記ロール対によ

り同時に行なう永久磁石材料の製造方法である。

この場合、ロール対の周速が、 $0.5 \sim 19 \text{ m/sec}$ であることが好ましい。

また、この場合、前記合金溶湯が、 $R: 12 \sim 19 \text{ at\%}$ 、 $B: 4 \sim 20 \text{ at\%}$ 、 $Co: 0 \sim 4.5 \text{ at\%}$ を含み、残部が実質的にFeであることが好ましい。

また、本発明は、上記製造方法により製造された永久磁石材料を粉砕して得られる扁平粉を、有機または無機バインダにより結合したボンディッド磁石であって、前記扁平粉の平均粒径を平均厚さで除した値が、 $1.3 \sim 30$ であるボンディッド磁石である。

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明法では、合金溶湯を高速急冷する方法として、液体急冷法を用いる。

液体急冷法は、高周波誘導加熱等により溶湯とされた原料金属、合金等を、水冷等により冷

るものである。磁気異方性の度合は、薄片の厚さ方向と面内方向との磁気特性の差により、知ることができる。

圧下率が上記範囲未満となると、高い異方性が得られず、磁気特性が不十分である。また、圧下率は80%を超えても磁気特性は顕著には向上せず、生産性が低下する。

なお、圧下率が40%以上であると、より好ましい結果を得る。

本発明法における圧下率 r とは、片ロール法により得られた薄片の厚さを h_0 、本発明法により得られた薄片の厚さを h としたとき、

$$r = (h_0 - h) / h_0$$

で表わされる。

なお、この場合、溶湯射出量、冷却ロールの周速度等の条件は、本発明法と片ロール法とで同一とする。

上記範囲の圧下率を得るためには、溶湯射出速度によっても異なるが、双ロールの圧下力、ロール外径およびロール周速度を、下記の範囲

却された金属製の回転体（ロール）の表面にノズルから射出して高速で急冷凝固させ、薄片状の金属、合金等を得る方法である。

液体急冷法には、ディスク法、片ロール法、双ロール法等があるが、本発明の場合には、ロール対を用いる双ロール法、すなわち、回転する2個の冷却ロールの対向する周面間の間隙に溶湯を射出し、溶湯を両側から急冷する方法を用いる。また、ピストンアンビル法も、この概念に属するものである。

そして、本発明法では、双ロールを用いた高速急冷法により合金溶湯を急冷・凝固すると同時に、この双ロールにより圧下率20～80%の圧延を行なう。

このような本発明法により得られる永久磁石材料の形状は、通常、薄片状である。薄片はその厚さ方向に冷却されると同時に塑性変形を生じ、磁気異方性を生じる。この磁気異方性は、永久磁石材料に含まれる結晶の磁化容易軸が、薄片の厚さ方向に配向することにより生じ

とすることが好ましい。

ロールの圧下力は、ロール幅1mmあたり $0.5 \sim 50 \text{ kg}$ 、より好ましくは $1 \sim 30 \text{ kg}$ であることが好ましい。

ロール外径に特に制限はないが、通常は $30 \sim 400 \text{ mm}$ である。

ロールの周速度は製造条件により異なるが、好ましくは $0.5 \sim 19 \text{ m/s}$ 、より好ましくは $0.7 \sim 10 \text{ m/s}$ 、さらに好ましくは $0.9 \sim 2.9 \text{ m/s}$ とすることが好ましい。

周速度が上記範囲未満であると、好ましい圧下率が得られにくい他、薄片の大部分の結晶粒が大きくなりすぎる。

周速度が上記範囲を超えると、好ましい圧下率が得られにくい他、薄片の大部分が非品質となり、配向性が低下する。

なお、本発明法で用いるロールの材質は、通常の溶湯急冷用ロールの材質であってよいが、炭素鋼、ステンレス等を用いることが好ましい。また、ロールの硬度は、HRCで20以

上が好ましく、より好ましくは50以上である。

本発明法では、製造する薄片の厚さを30～300 μ m、より好ましくは50～200 μ mとすることが好ましい。

薄片の厚さが300 μ mを超えると保磁力が低下し、30 μ m未満であると配向性が低下する。

また、得られる薄片は、長径0.1～30mm程度、短径0.1～10mm程度である。

なお、本発明法により製造される永久磁石材料は、上記したように、通常、薄片状として得られるが、場合によっては必ずしも薄片状にて得られるものではなく、薄片、扁平条、扁平繊維等の形状にて得られる場合がある。あるいは、不定形の粉末、フレーク、短い条または線の形状となることもある。しかし、本発明法では、圧延後の永久磁石材料がこれら種々の形状であっても、異方性化が良好になされているものである。

し、RはYを含む希土類元素の1種以上)と、FeまたはFeおよびCoと、Bとを含むものであればよく、その他、組成に特に制限はないが、より高い磁気特性を得るためには、下記の組成の合金溶湯を用いることが好ましい。

すなわち、本発明法では、合金溶湯の組成が、R:12～19at%、B:4～20at%、Co:0～4.5at%を含み、残部が実質的にFeであることが好ましい。

Rが上記範囲内にあれば、上記の圧延による異方性化および結晶粒の異方性化の程度が高くなるが、Rが上記範囲未満であると配向性が低下し、Rが上記範囲を超えると、残留磁化が低下する。

なお、Rが13～18at%であると、さらに好ましい結果を得る。

Rについてさらに説明すれば、RはYを含む希土類元素の1種以上であるが、高い磁気特性を得るためにRとして特にNdおよび/またはPrを含むことが好ましい。Ndおよび/ま

本発明法により薄片を製造した後、熱処理を施すことにより磁気特性を制御してもよい。

熱処理は、不活性雰囲気もしくは真空中において400～850℃の温度範囲にて0.01～100時間程度焼鈍する。

上記のように、合金を溶湯の状態から直接急冷凝固させれば、極めて微細な結晶質の組織あるいは結晶質の主相と結晶質および/または非晶質の副相とを有する組織が得られる。そして、合金溶湯を急冷凝固させると同時に圧下率20～80%の圧延を行なうことにより異方性が付与されて磁気特性はさらに向上し、保磁力1Hcが約7～20kOe、残留磁化(Br)が約9.5～11kG程度の磁石が得られる。

また、急冷・圧延後の組織は、適宜用いられる熱処理、すなわち焼鈍により、その微結晶または非晶質と微結晶からなる組織およびサイズをさらにコントロールでき、より高い磁気特性が得られる。

本発明法において、合金溶湯は、R(ただ

たはPrの含有量は、R全体の60%以上であることが好ましい。

なお、Rの一部を、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Ti、V、Mn、AlおよびCrの1種以上で置換してもよい(以下、これらの置換元素をMと略記する)。置換量は、10%以下、特に2～8%であることが好ましい。これらを置換することにより保磁力が高くなる他、結晶成長が抑制され、高温、長時間でも保磁力が劣化せず高い保磁力が得られる。

Bが上記範囲未満となると保磁力が低下し、上記範囲を超えると残留磁化が低下する。Bが5～15at%であると、さらに好ましい結果を得る。

なお、Bの一部を、C、N、Si、P、Ga、Ge、Sで置換してもよい。また、置換量は、Bの50%以下であることが好ましい。

Coは、キュリー点の上昇および耐食性の向上のために添加されるが、Coの含有量が上記

範囲を超えると、保磁力が低下し、また、上記圧延による異方性化効果が低下する。

このような組成は、原子吸光法、蛍光X線法、ガス分析法等によって容易に測定できる。

上記組成の永久磁石材料は、実質的に正方晶系の結晶構造の主相のみを有するか、このような主相と、非晶質および／または結晶質のRリッチな副相とを有する。

R-T-B化合物（ただし、TはFeまたはFeおよびCo）として安定な正方晶化合物は $R_{1-x}T_xB$ （ $R=11.78\text{at}\%$ 、 $T=82.36\text{at}\%$ 、 $B=5.88\text{at}\%$ ）であり、主相は実質的にこの化合物から形成される。そして、高速急冷と同時に圧延を行なうことにより、得られる薄片の厚さ方向への $R_{1-x}T_xB$ の磁化容易軸（C軸）の配向度を高めることができる。このような配向度の測定は、例えば以下のようにして行なうことができる。

(1) X線回折

薄片主面に垂直方向において、 $R_{1-x}T_xB$

このときの $B_r / 4\pi M_H$ は、薄片である場合とほぼ同等である。

$B_r / 4\pi M_H$ は、片ロール法により製造された薄片では0.75程度未満であるのに対し、本発明法により製造された薄片では0.8以上、特に0.85以上の値が得られる。

本発明法により製造される永久磁石材料の実質的に正方晶系の結晶構造の主相は、Mが含まれる場合、過飽和にMが固溶した準安定な $R_{1-x}T_xB$ 相であり、その平均結晶粒径は $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.01 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 未満である。このような粒径とするのは、 $0.01 \mu\text{m}$ 未満では結晶の不完全性のために保磁力 I_Hc がほとんど発生しなくなり、 $3 \mu\text{m}$ をこえると、保磁力 I_Hc が低下するからである。

また、本発明においては、このような主相のみならず、さらに非晶質および／または結晶質のRリッチである副相を有してもよく、副相を

の(006)面の反射強度 $I(006)$ を(330)面の反射強度 $I(330)$ で除した値 $I(006) / I(330)$ を求める。この値が高いものほど、薄片主面の垂直方向への磁化容易軸の配向性が高い。本発明法により製造された永久磁石材料は、 $I(006) / I(330)$ が1.4以上、特に2.0以上にも達する。

(2) 残留磁化(B_r)の異方性測定

振動試料型磁力計(VSM)等により例えば $H=20 \sim 30 \text{kOe}$ 程度の磁界を印加し、このときの磁化強度($4\pi M_H$)を測定する。

また、薄片主面に垂直方向の残留磁化(B_r)を求める。そして、 $B_r / 4\pi M_H$ を求める。この値が高いものほど、薄片主面の垂直方向への磁化容易軸の配向性が高い。

なお、粉体について $B_r / 4\pi M_H$ を求めるためには、例えば、一方向磁界中でパラフィン内に粉体を分散して配向、固定し、これについて上記値を測定すればよい。

有する方が好ましい。

副相は主相の粒界層として存在する。

副相の組成は、Rが約70at%、鉄が約30at%等の非晶質または結晶質等が挙げられる。

この場合副相の粒界層の平均巾は $0.3 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であるといよい。

$0.3 \mu\text{m}$ をこえると、保磁力 I_Hc が低下するからである。

本発明のボンディッド磁石は、上記の本発明法により得られた薄片状あるいは上記したような薄片以外の形状の永久磁石材料を、必要ならばさらに焼鈍処理を施した後に粉砕して扁平粉とし、これを有機または無機バインダにより結合したものである。

扁平粉の平均粒径は、 $10 \sim 400 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20 \sim 300 \mu\text{m}$ であることが好ましく、平均厚さは $5 \sim 150 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。上記の平均粒径および平均厚さは、

SEM等により測定することができる。

そして、本発明では、平均粒径を平均厚さで除した値が、1.3～30、より好ましくは2～30とされる。

この値が上記範囲未満であると、配向度が低下する。また、上記範囲を超える扁平粉の製造は困難であり、しかも、上記範囲を超えると、扁平粉の充填および分散が困難となる。

上記本発明法により得られた薄片状あるいはその他の形状の永久磁石材料を粉砕するためには、スタンプミル、振動ミル、ブラウンミル、ピンミル等を用いればよい。

有機または無機バインダとしては、公知のボンディッド磁石に用いられる通常のものを用いればよく、特に制限はない。

有機バインダとしては、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の樹脂、エラストマー等であり、無機バインダとしては、例えば、半田、Sn、Al、Zn等の低融点金属等である。

扁平粉とされた永久磁石材料は、粉状の無機

径20mm、ノズル先端穴径約0.8mmの石英ノズルに入れ、高周波誘導加熱により溶湯とした。

この溶湯をアルゴンガス圧で高炭素クロム鋼製冷却ロール間に射出し、冷却すると同時に圧延を行なって、長径0.1～10mm、短径0.1～3mm、厚さ60～120μmの薄片を得た。

圧下率およびロール周速度を、表1に示す。

なお、ロール外径は50mm、アルゴンガス噴出圧力は0.2kg/cm²とした。

得られた薄片サンプルについてX線回折を行ない、薄片主面と垂直方向において、(006)面の反射強度I(006)と(330)面の反射強度I(330)との比I(006)/I(330)を求めた。

また、薄片サンプルを100kOeのバルス磁器にて着磁し、振動試料型磁力計(VSM)で磁気特性(残留磁化(B_r)、20kOeでの磁化強度(4πM_s)および

バインダあるいは粉状または液状の有機バインダと混合された後、金型に充填され、熔融成形または成形後、熔融固化される。

成形時の加圧圧力は、1～10t/cm²とすることが好ましい。扁平粉は形状異方性を有するため、成形時の加圧により配向し、磁気異方性を有するボンディッド磁石とすることができる。また、本発明法により製造された永久磁石材料の扁平粉は、結晶磁気異方性を有するため、磁場中成形を行なうことにより磁気異方性を有するボンディッド磁石とすることもできる。

<実施例>

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

[実施例1]

表1に示す組成(数値は原子百分率を表す)の合金インゴットをアーク溶解により作製した。得られた合金インゴット25gを、外

保磁力(1Hc)を測定した。なお、磁気特性は、サンプルの面内方向とその直角方向の両者について測定し、形状異方性による効果を補正した。

結果を表1に示す。

[比較例1]

実施例1に準じて合金溶湯を作製し、片ロール法により薄片サンプルを得た(サンプルNo.7)。なお、実施例1の各サンプルの圧下率は、このサンプルNo.7を基準として算出した。

サンプルNo.7について、実施例1の各サンプルと同様にして特性を測定した。

結果を表1に示す。

[比較例2]

特開昭83-21804号公報に記載の急冷圧延法により薄片を作製し、サンプルNo.8とした。

薄片の作製は、同公報第2頁右下欄第3～5行目に記載されているように、一對の回転冷却

体の片方に合金溶湯を噴出して薄片化し、続いて一対の回転冷却体の間で圧延することにより行なった。なお、石英ノズル、ロール外径、アルゴンガス噴出圧力は、実施例1と同一とした。

サンプルNo. 8について、実施例1の各サンプルと同様にして特性を測定した。

結果を表1に示す。

表 1

サンプル No.	組 成 (at%)	圧下率 (%)	ロール周速度 (m/sec)	$I(006)/I(330)$	$B r / 4 \pi M_{50k}$	$4 \pi M_{50k}$ (kG)	$i H c$ (kOe)
1	16Nd-8B-balFe	50	1.4	18	0.87	11.8	13.0
2	14Nd-7B-balFe	50	1.4	20	0.86	12.0	11.8
3	14Nd-7B-2Zr-balFe	55	1.3	18	0.87	11.7	15.0
4	22Nd-6B-balFe	60	1.6	18	0.88	10.4	15.1
5	11Nd-7B-balFe	45	1.5	16	0.82	11.5	6.5
6	14Nd-7B-balFe	65	1.4	24	0.88	11.9	11.7
7(比較)	16Nd-8B-balFe	0	1.4	2	0.70	9.5	7.0
8(比較)	16Nd-8B-balFe	5	10.0	7	0.78	11.6	12.0
9	14Nd-7B-balFe	30	1.4	15	0.82	11.8	11.5
10(比較)	14Nd-7B-balFe	5	1.4	7	0.78	11.5	8.5
11	14Nd-7B-balFe	30	0.3	14	0.80	11.3	6.0
12	14Nd-7B-balFe	50	6.0	17	0.82	11.6	12.5
13	14Nd-7B-balFe	30	30.0	7	0.77	11.4	6.0

〔実施例2〕

実施例1および比較例1および2で得られた薄片サンプルのうち、表2に示すサンプルをスタンプミルにより粉碎して、扁平粉を得た。これらの扁平粉をエポキシ樹脂バインダと混合し、加熱して熔融成形し、ボンディッド磁石サンプルを得た。

扁平粉の平均粒径を平均厚さで除した値(A)および成形時の加圧圧力を表2に示す。

これらのサンプルについて、実施例1と同様にして磁気特性を測定した。

結果を表2に示す。

表 2

ボンディッド 磁石サンプル No.	得 希 サンプル No.	A	加圧圧力 (t/cm ²)	Br/4πM ₂₀₀	4πM ₂₀₀ (kG)	iHc (kOe)
1	1	2.7	5	0.84	9.2	12.1
2	1	5.0	5	0.85	9.5	11.9
3	1	1.3	5	0.82	9.0	12.2
4 (比較)	1	1.0	5	0.70	8.9	12.0
5 (比較)	7	2.7	5	0.70	7.6	7.0
6 (比較)	8	2.7	5	0.75	9.1	11.8

表1および表2に示される結果から、本発明の効果が明らかである。

すなわち、本発明法により製造された永久磁石材料および本発明のボンディッド磁石はBrが高く、永久磁石としての優れた特性を有するものである。

＜発明の効果＞

本発明法によれば、異方性が高く、保磁力、残留磁化およびエネルギー積が高い永久磁石材料が得られる。しかも、異方性化するために独立した工程を必要としないため、このような永久磁石材料が低コストで実現する。

また、本発明法により得られた異方性が高い永久磁石材料の扁平粉を用いた本発明のボンディッド磁石は、扁平粉が所定の性状を有するため、磁気特性が良好である。